



TITLE:

拡散係数の空間相関の直接測定(ソフトマターの物理学2004-変形と流動-,研究会報告)

AUTHOR(S):

益田, 晶子; 丑田, 公規; 岡本, 隆之

---

CITATION:

益田, 晶子 ...[et al]. 拡散係数の空間相関の直接測定(ソフトマターの物理学2004-変形と流動-,研究会報告). 物性研究 2004, 83(3): 325-326

ISSUE DATE:

2004-12-20

URL:

<http://hdl.handle.net/2433/110128>

RIGHT:

## 拡散係数の空間相関の直接測定

(理化学研究所) 益田晶子、丑田公規、岡本隆之

### 1. はじめに

生体高分子ゲルのような不均一な構造をもつ媒体中の粒子の拡散係数 ( $D$ ) は、拡散時間や拡散距離に依存することが知られている。図 1 に模式的に示すように、 $D$  の距離依存性は、不均一構造が固定されている簡単なモデルでは、3つの領域にわけて考えることができる。

#### I. 短距離拡散領域：網目構造の平均

メッシュサイズ内での拡散は、高分子鎖との衝突がほとんどないため、高分子を含まない溶媒中での拡散係数 ( $D_0$ ) とほぼ等しい拡散係数を示す。また平均二乗変位は時間の一次に比例し、その比例係数として  $D$  を定義できる。(通常拡散)

#### II. 中間領域：拡散は網目のフラクタル構造を反映し、平均二乗変位が

時間のべき乗に比例するため、観測される拡散係数は時間 (距離) に依存する。(異常拡散)

#### III. 長距離拡散領域：不均一構造

(spatial inhomogeneity) による拡散阻害効果は平均化され、あたかも一定の摩擦を与える均質媒体中を粒子が拡散しているような振る舞い

を示す。平均二乗変位は再び時間の一次に比例するようになる。(通常拡散)

したがって、不均一系で拡散係数を測定しようとする場合、観測領域の大きさによって観測される拡散係数が異なる可能性があるため、実験手法のもつ特徴的な観測時間・空間スケールを常に意識しておく必要がある。我々は逆に、異なる時間・空間スケールの観測手法を組み合わせることによって、このような拡散係数の空間相関を実験的に捉えることができると考え研究を行ってきた。今回はそれらの手法の一つで観測空間領域を直接定義できる蛍光相関分光法の装置を改良し、観測空間を連続可変できる装置を開発し拡散係数の空間相関を直接測定できるようになったので、その装置の概略と得られた測定結果について報告する。

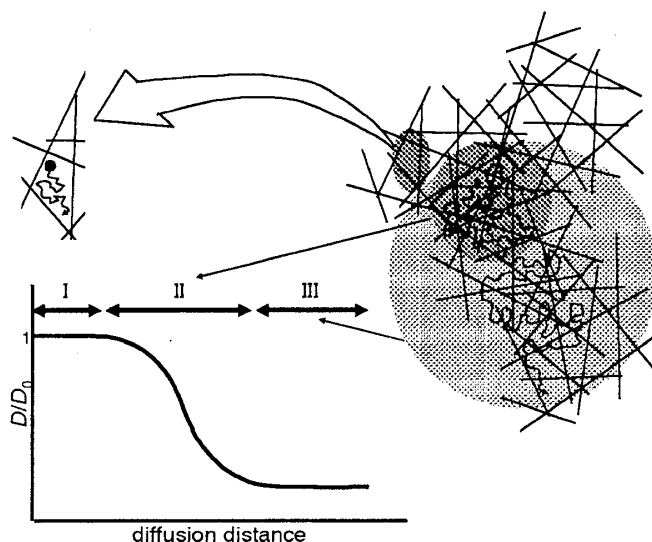


図 1. 拡散係数  $D$  の距離依存性 (空間相関)。短距離拡散 (I)、長距離拡散 (III) では  $D$  は距離依存性がなく一定値を示すが、その中間領域 (II) では、系の不均一構造を反映して拡散係数が距離に依存するようになる。

### 2. 観測領域可変蛍光相関分光法 (Sampling-Volume-Controlled (SVC)-FCS)

蛍光相関分光法 (Fluorescence correlation spectroscopy, FCS) は共焦点レーザー顕微鏡の微小な照射体積 (短軸半径数百 nm、長軸半径  $1 \mu\text{m}$  程度のほぼ楕円体) 内の蛍光分子の数

揺らぎの時間相関関数を測定する方法で、その時間相関関数を解析することによって揺らぎの元となる様々なダイナミクス（拡散、化学反応、対流など）の情報が得られる。市販の FCS 装置は顕微鏡のジオメトリ、対物レンズによって決まる固定された観測視野を持つが、我々の SVC-FCS 装置では、入射光幅を変えることによって、観測視野を可変にしている。

### 3. SVC-FCS 測定の結果と考察

SVC-FCS 装置を用いて、生体高分子ヒアルロン酸（HA）水溶液中の色素分子の拡散係数を測定した。

HA は 2 糖を構成単位とした直鎖多糖（ポリアニオン）で、比較的持続長が長く、水溶液中で疎水性相互作用などにより、緩やかな 3 次元網目構造を形成する。HA は、水の保持能が高い、1 wt% 水溶液で数万 mPa s の非常に高い粘性率を示すなど、興味深い物性を持つだけでなく、生体内至るところに存在し、特に細胞外マトリクスの主要成分のひとつとして、細胞周囲での物質輸送に深く関わっているといわれている。

図 2 に 0.1、0.9 wt% HA 水溶液中における色素 Alexa の  $D$  の拡散距離依存性を示した。なお白抜きで示した点は市販の装置によるものである。 $D$  が拡散距離に依存しはじめる点は HA 濃度が濃いほど短距離側にシフトしていることがわかる。これは HA 濃度が高いほど網目サイズが小さく、網目の不均一構造による

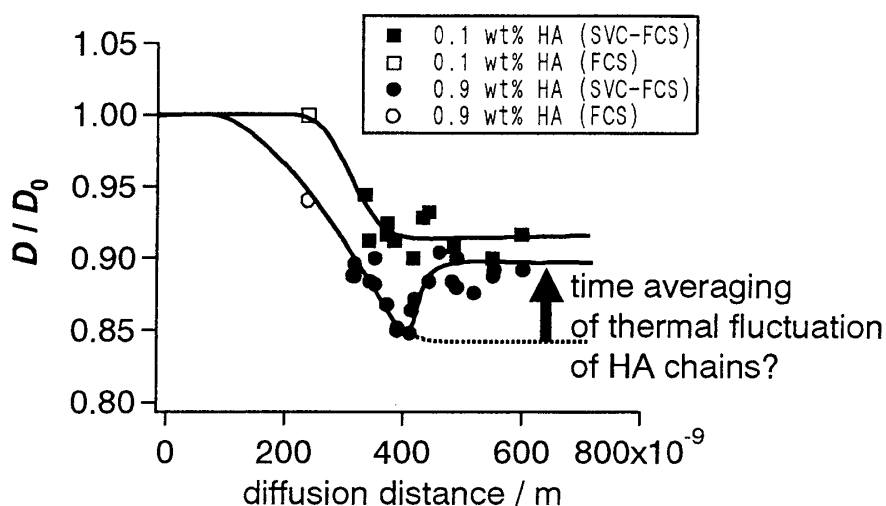


図 2. HA 水溶液中における Alexa の  $D$  の距離依存性。

黒点：SVC-FCS 装置、白点：市販 FCS 装置

拡散の障害が短い拡散距離から現れるためと考えられる。またははじめに述べたように、長距離拡散すると不均一構造の空間平均化によって 0.1 wt% HA 水溶液中では、 $D$  が一定値に近づく。一方 0.9 wt% HA の場合は一度減少した  $D$  が拡散距離が長くなるに従って再び増加した。これは HA の形成する網目構造は架橋ゲルと異なり、熱揺らぎによって時間とともに絡み合い点の再配置が生じるため、拡散分子にとっては実質上拡散できる空間が増加する効果によるものと考えている。すなわち静的構造の空間平均化の効果だけを考慮すれば図の点線で示したような距離依存性を示すと考えられるが、熱揺らぎによる動的構造の時間平均化による効果が加わることによって  $D$  が拡散距離とともに増加する現象が観測されたものと思われる。